

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 21 日 (21.07.2005)

PCT

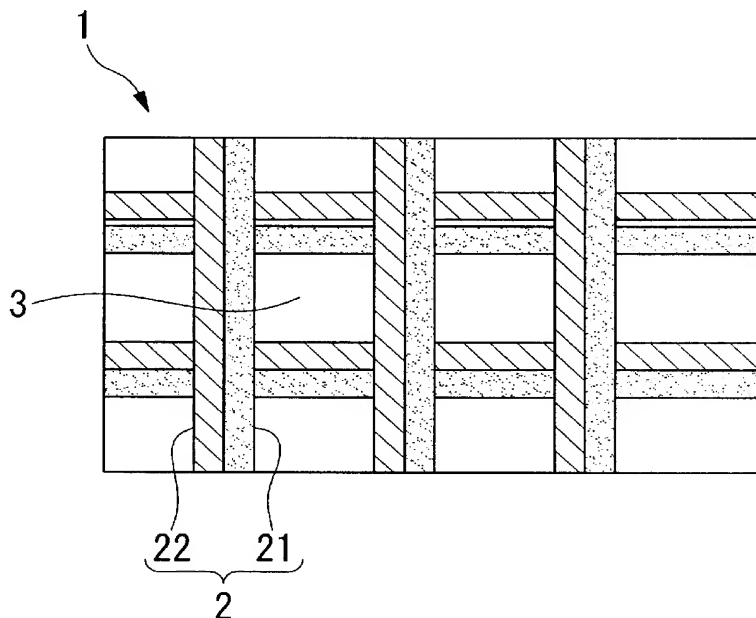
(10) 国際公開番号  
WO 2005/066098 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/80 手町二丁目 2 番 1 号 石川島播磨重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019518
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004) (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-002904 2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石川島播磨重工業株式会社 (ISHIKAWA JIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 武志 (NAKA-MURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒1008182 東京都千代田区大
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 複合材料及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a composite material comprising a fiber fabric (2) composed of certain fibers and a matrix (3) which is so formed as to adhere to the fiber fabric (2). The fiber fabric (2) contains main constitutional fibers (21) and auxiliary fibers (22) for compensating the characteristics of the main constitutional fibers (21) when they are exposed to a high-temperature atmosphere.

(57) 要約: 本発明の複合材料は、所定の繊維からなる繊維織物 (2) と、前記繊維織物 (2) に対して付着形成されるマトリックス相 (3) とを備える複合材料であって、前記繊維織物 (2) は、主要構成繊維 (21) と、前記主要構成繊維 (21) が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補う補助繊維 (22) とを含む。

WO 2005/066098 A1



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 複合材料及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、複合材料及びその製造方法に関する。

本願は、2004年1月8日に出願された日本国特許出願第2004-2904号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 従来から、炭化珪素からなる繊維織物に炭化珪素からなるマトリックス相を付着形成したセラミックス基複合材料(複合材料)が知られている。このようなセラミックス基複合材料(以下、SiC/SiCと称する)は、軽量で耐熱性が高いため、ロケットの噴射ノズル等の形成材料として用いられている。このSiC/SiCにおけるマトリックス相は、特開2000-219576号公報に開示されているように、加熱された繊維織物の表面にCVI(Chemical Vapor Infiltration)処理とPIP(Polymer Infiltration and Pyrolysis)処理との組み合わせによって形成されている。

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0003] 炭化珪素は高い耐熱性を有しているものの、高温雰囲気において、その強度が低下するという特性を有している。したがって、炭化珪素からなる繊維織物と炭化珪素からなるマトリックス相とを有するSiC/SiCも高温雰囲気においては、強度が低下する。具体的には、SiC/SiCは、約1400℃の温度雰囲気において、その強度が室温雰囲気と比較して約半分程度にまで低下する。このため、SiC/SiCは、常に高温雰囲気に晒される状態においては、強度が十分でないという問題を有している。このような問題を解決するための方法としては、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去する方法がある。この方法によれば、炭化珪素の高温雰囲気における強度低下を抑止することができるが、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去した場合には、炭化珪素繊維が脆くなり、織物形成時に切れやすくなるという問題が生じる。また、炭化珪素繊維中の酸素等の不純物を除去する処理は、高い処理コストがかかる。

[0004] 炭化珪素と比較して、高温雰囲気における強度低下が少なく、低コストである炭素からなる繊維を炭化珪素繊維の代わりに用いたセラミックス基複合材料(以下、C/SiCと称する)もある。C/SiCは、SiC/SiCと比較して高温雰囲気における強度が高いが、炭素繊維と炭化珪素からなるマトリックス相との熱伸びに差があるため、熱サイクルのある環境においては、マトリックス相(特に、CVI法によって形成された密度の高い相)に高い残留応力がかかりマトリックス相が割れてしまう可能性がある。また、上述のように、マトリックス相は、1000℃程度の高温で繊維織物の表面に付着形成されるため、マトリックス相の形成後、冷却された際にもマトリックス相に高い残留応力がかかり、マトリックス相が割れてしまう問題がある。

[0005] 本発明は、上述する問題点に鑑みてなされたもので、高温雰囲気における特性を向上させ、かつマトリックス相の破壊を防止することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 前記目的を達成するために、本発明の複合材料は、所定の繊維からなる繊維織物と、前記繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料であって、前記繊維織物は、主要構成繊維と、前記主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における(たとえば強度低下)を補う補助繊維とを含むという構成を採用する。

[0007] 前記補助繊維は、前記繊維織物と前記マトリックス相との熱伸び差に起因して前記マトリックス相にかかる残留応力が前記マトリックス相の被破壊応力以下となるような割合で前記繊維織物に含まれるという構成であってもよい。

[0008] 前記補助繊維は、前記繊維織物と前記マトリックス相との熱伸び差に起因して前記マトリックス相にかかる使用時の応力が前記マトリックス相の被破壊応力以下になるような割合で前記繊維織物に含まれるという構成であってもよい。

[0009] 前記主要構成繊維は、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成であってもよい。

[0010] 前記補助繊維は、前記主要構成繊維と異なる組成を有し、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成であってもよい。

[0011] 前記繊維織物が組成の異なる前記補助繊維を複数種類含むという構成であっても

よい。

- [0012] 前記マトリックス相は、炭化珪素、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されているという構成であってもよい。
- [0013] 組成の異なる前記マトリックス相を複数種類備えるという構成であってもよい。
- [0014] 前記主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、前記補助繊維が炭素によって形成され、前記マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、前記補助繊維の前記主要構成繊維に対する混合割合は、90%未満であるという構成であってもよい。
- [0015] 前記補助繊維が前記繊維織物に対して所定の密度分布で含まれているという構成であってもよい。
- [0016] 前記補助繊維の前記繊維織物に対する密度分布が板厚方向に徐々に変化されるという構成であってもよい。
- [0017] 本発明の複合材料の製造方法は、所定の繊維からなる繊維織物と、前記繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料の製造方法であって、主要構成繊維と、前記主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補う補助繊維とを含む繊維織物を形成する工程と、前記繊維織物に対して前記マトリックス相を付着形成する工程とを有する。
- [0018] 前記マトリックス相の少なくとも一部は、CVI法によって形成されるという構成であってもよい。
- あるいは、前記マトリックス相の少なくとも一部は、PIP法によって形成されるという構成であってもよい。
- [0019] あるいは、前記マトリックス相の少なくとも一部は、スラリー法によって形成されるという構成であってもよい。
- [0020] あるいは、前記マトリックス相の少なくとも一部は、反応焼結法によって形成されるという構成であってもよい。
- [0021] 前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを合わせて合糸した後、前記繊維織物を形成するという構成であってもよい。

- [0022] 前記主要構成繊維と前記補助繊維とを繊維同士で分散・混合させて合糸した後、前記繊維織物を形成するという構成であってもよい。
- [0023] 前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の割合になるように配置し、前記繊維織物を形成するという構成であってもよい。
- [0024] 前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の太さになるように分糸し、前記繊維織物を形成するという構成であってもよい。

### 発明の効果

- [0025] 本発明に係る複合材料及びその製造方法によれば、主要構成繊維の温度変化に関わる特性、たとえば主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性を補う補助繊維が繊維織物に含まれているため、複合材料の高温雰囲気における特性を補い、かつマトリックス相の破壊を防止することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1の一部拡大した概略構成図である。
- [図2]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1のシミュレーション結果を説明するための図である。
- [図3]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1のシミュレーション結果を説明するための図である。
- [図4]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1の実験データを説明するための図である。
- [図5A]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1の実験結果を説明するための図である。
- [図5B]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1の実験結果を説明するための図である。
- [図6]本発明の一実施形態に係るセラミックス基複合材料1の製造方法を説明するためのフローチャートである。

### 符号の説明

- [0027] 1……セラミックス基複合材料(複合材料) 2……繊維織物 21……炭化珪素繊維

維(主要構成繊維) 22……炭素繊維(補助繊維) 3……マトリックス相

### 発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、図面を参照して、本発明に係る複合材料及びその製造方法の一実施形態について説明する。以下の図面においては、各部材を認識可能な大きさとするために、各部材の縮尺を適宜変更している。

[0029] 図1は、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1(複合材料)の一部を拡大した概略構成図である。この図において、符号2は繊維織物、3はマトリックス相である。

[0030] 繊維織物2は、炭化珪素繊維21(主要構成繊維)と、炭素繊維22(補助繊維)とを合わせて、3次元的に織り込まれることによって形成されている。この炭素繊維22は、炭化珪素繊維21が高温雰囲気中に晒された場合における強度低下(特性)を補う補助繊維であり、繊維織物2とマトリックス相3との熱伸び差に起因してマトリックス相3にかかる残留応力あるいは使用時の応力がマトリックス相3の被破壊応力以下となるような割合で繊維織物2に織り込まれている。ここで言う被破壊応力とは、マトリックス相3が破壊されずに耐えられる残留応力あるいは使用時の応力の閾値を示すものであり、この被破壊応力以上の応力がかかった場合には、マトリックス相3に亀裂等の破損が生じる。

[0031] ここで言う残留応力とは、セラミックス基複合材料1がマトリックス相形成時の高温雰囲気中から低温雰囲気中に移動された際に、マトリックス相3にかかる応力であり、マトリックス相3の種類毎に均一にかかる応力である。また、使用時の応力とは、セラミックス基複合材料1が使用環境に置かれた際に、セラミックス基複合材料1内部の温度分布が生じること等に起因してマトリックス相3にかかる応力であり、マトリックス相3の各部においてその強さの異なる応力である。一般的に、使用時のマトリックス相3の応力は、残留応力よりも小さい。このため、炭素繊維22は、繊維織物2とマトリックス相3との熱伸び差に起因してマトリックス相3にかかる残留応力がマトリックス相3の被破壊応力以下となるような割合で繊維織物2に織り込まれていることが好ましい。

[0032] マトリックス相3は、繊維織物2に対して付着形成されており、炭化珪素によって形成されている。このマトリックス相3は、繊維織物2のまわりに緻密に形成される炭化珪素(以下、CVIマトリックスと称する)と、この緻密に形成される炭化珪素上に形成され

る細かい気孔を有した炭化珪素(以下、PIPマトリックスと称する)とから構成されている。

[0033] このように構成された本実施形態に係るセラミックス基複合材料1によれば、繊維織物2に炭素繊維22が含まれているため、セラミックス基複合材料1が高温雰囲気中に晒された場合であっても、セラミックス基複合材料1の強度低下を抑止することが可能となる。

また、この炭素繊維22は、マトリックス相3にかかる残留応力あるいは使用時の応力がマトリックス相3の被破壊応力以下となるような範囲で繊維織物2に含まれているため、セラミックス基複合材料1の成形時や使用時において、マトリックス相3には被破壊応力以下の応力のみがかかる。このため、繊維織物2とマトリックス相3との熱伸び差に起因するマトリックス相3の破壊を防止することが可能となる。

[0034] 本実施形態においては、本発明の主要構成繊維として炭化珪素によって形成された炭化珪素繊維を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG(イットリウムアルミニウムガーネット)及び耐熱金属のいずれかによって形成される主要構成繊維を用いても良い。

また、本実施形態においては、本発明の補助繊維として炭素によって形成された炭素繊維を用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、主要構成繊維と異なる組成を有する、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成される補助繊維を用いても良い。補助繊維は、1種類である必要はなく、複数種類の補助繊維を用いても良い。

また、本実施形態においては、本発明のマトリックス相として炭化珪素によって形成されたものを用いているが、これに限定されるものではなく、例えば、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されていても良い。マトリックス相も1種類である必要はなく、複数種類のマトリックス相を用いても良い。

[0035] 次に、表1、図2及び図3の表を参照して本実施形態に係るセラミックス基複合材料1のシミュレーション結果を説明する。表1において、炭素繊維比率は繊維織物2全体を1として炭素繊維22が含まれる割合を示し、体積割合はセラミックス基複合材料



1を1として繊維織物2が含まれる割合を示し、強度CVIはCVIマトリックスの強度を示し、強度PIPはPIPマトリックスの強度を示し、体積割合CVIはセラミックス基複合材料1を1としてCVIマトリックスが含まれる割合を示し、体積割合PIPはセラミックス基複合材料1を1としてPIPマトリックスが含まれる割合を示し、CVI残留応力はセラミックス基複合材料1を1000℃から室温(23℃)にした場合にCVIマトリックスにかかる残留応力を示し、PIP残留応力はセラミックス基複合材料1を1000℃から室温にした場合にPIPマトリックスにかかる残留応力を示している。このシミュレーションにおいては、炭化珪素繊維21として宇部興産製のチラノ(登録商標)ZMI繊維を用い、炭素繊維22として東レ製のT-300を用いた。

[0036] [表1]

炭素繊維割合	体積割合	強度 CVI (GPa)	強度 PIP (GPa)	体積割合 CVI	体積割合 PIP	CVI 残留応力 (GPa)	PIP 残留応力 (GPa)
0.1	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.09	0.01
0.2	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.19	0.01
0.3	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.28	0.02
0.4	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.37	0.03
0.5	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.46	0.03
0.6	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.55	0.04
0.7	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.63	0.05
0.8	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.72	0.05
0.9	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.80	0.06
1	0.4	0.8	0.2	0.22	0.22	0.89	0.07

[0037] この表1に示すように、炭素繊維比率によらず、繊維織物2の体積割合は0.4とした。この場合、強度CVI(すなわちCVIマトリックスの被破壊残留応力)は0.8GPaであり、強度PIP(すなわちPIPマトリックスの被破壊残留応力)は0.2GPaである。また、体積割合CVI及び体積割合PIPは、炭素繊維比率によらず0.22とした。

[0038] 、表1に示すように、炭素繊維比率が0.1から1まで高くなるにつれ、CVI残留応力が0.09GPaから0.89GPaまで変化し、PIP残留応力が0.01GPaから0.07GPaまで変化する。CVI残留応力がPIP残留応力よりも高いのは、CVIマトリックスがPIPマトリックスよりも緻密でありマトリックスとしての弾性率が高いためである。

[0039] 炭素繊維比率が0.9の場合と1.0の場合(繊維織物が炭素繊維のみで形成されている場合)には、CVI残留応力が、CVI強度である0.8GPaを超えている。

したがって、炭素繊維比率が0.9の場合と1.0の場合には、残留応力によってマトリックス相3が破壊されることが分かった。すなわち、表1からは、炭素繊維比率が0.9未満である場合には、マトリックス相3が破壊されないことが分かる。したがって、主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、補助繊維が炭素によって形成され、マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、補助繊維の主要構成繊維に対する混合比率は、90%未満であることが好ましいことが分かる。

[0040] 図2および図3は、炭素繊維比率の変化に対して、セラミックス基複合材料1の強度がどのように変化するかを示した図であり、横軸が炭素繊維比率、縦軸がセラミックス基複合材料1の強度を示している。図2は、室温(23℃)におけるセラミックス基複合材料1の強度を示した図であり、図3は、1600℃(高温雰囲気)におけるセラミックス基複合材料1の強度を示した図である。

[0041] 図2に示すように、室温では、セラミックス基複合材料1の強度は、炭素繊維比率に対してほとんど変化がなく、約250MPaである。これは、炭化珪素繊維21であるZMIと炭素繊維22であるT-300が室温においてほぼ同じ強度を有しているためである。したがって、例えば、T-300よりも強度の高い繊維(例えば、T-1000)を炭素繊維22として用いた場合には、炭素繊維比率が高くなるにつれセラミックス基複合材料1の強度も高くなる。

[0042] これに対して、図3に示すように、1600℃においては、セラミックス基複合材料1の強度は、炭素繊維比率が高くなるにつれて高くなる。これは、高温雰囲気においても強度の低下の少ない炭素繊維22を繊維織物2が多く含んでおり、高温雰囲気におけるセラミックス基複合材料1の強度低下が抑制されるためである。

[0043] 、これら表1、図2及び図3から、本実施形態においては、高温雰囲気におけるセラ

ミックス基複合材料1の強度低下を抑止しかつマトリックス相3の破壊を防止するために、繊維織物2に対する炭素繊維比率を0.7程度とすることが好ましいことが分かる。

[0044] 表2および図4は、上述のシミュレーションを裏付けるための実験データであり、表2が実測値であり、図4が表2の実測値をグラフ化したものである。この表2および図4で示される「ZMI+(T-300)/SiC」(炭素繊維割合は0.5)が本実施形態に係るセラミックス基複合材料であり、「ZMI/SiC」が繊維織物を炭化珪素のみで形成されたセラミックス基複合材料である。表2および図4では、比較参考のため、繊維織物が炭素のみで形成されたセラミックス基複合材料(T-300/SiC)の強度も示してある。

この表および図に示すように、「ZMI/SiC」は、室温(23℃)から高温雰囲気(1600℃)とされることによって、その強度が250MPaから100MPaに低下しているのに対して、炭素繊維割合が0.5の「ZMI+(T-300)/SiC」は、同様の条件で、その強度が260MPaから186MPaに変化している。また、同様の条件で、「T-300/SiC」は、その強度が252MPaから235MPaに変化している。

したがって、以上の実験データにより、上述のシミュレーションのように、本実施形態に係るセラミックス基複合材料は、高温雰囲気における強度低下が抑止されていることが確認できた。

[0045] [表2]

温度	ZMI/SiC	ZMI+(T-300)/SiC	T-300/SiC
23	250	260	252
500	250		
1000	200		
1200	180		
1371	168		
1400		254	288
1537	112.5		
1600	100	186	235

- [0046] また、図5Aおよび図5Bに示す写真は、セラミックス基複合材料を高温雰囲気から室温に戻した際のマトリックス相の拡大写真であり、図5Aが「T-300/SiC」のマトリックス相の拡大写真、図5Bが本実施形態に係るセラミックス基複合材料(ZMI+(T-300)/SiC)のマトリックス相の拡大写真である。これらの図に示すように、「T-300/SiC」のマトリックス相には、マトリックスクラックが確認できるのに対し、本実施形態に係るセラミックス基複合材料のマトリックス相には、マトリックスクラックが確認できない。このことから、本実施形態に係るセラミックス基複合材料は、マトリックス相の破壊を防止できることが確認された。
- [0047] 次に、図6のフローチャートを参照して、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1の製造方法について説明する。
- [0048] 図6に示すように、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1の製造方法は、繊維製造1、織り2、デサイズ3、C-CVI4、SiC-CVI5、治具分離6、SiC-CVI7、密度測定8、PIP9、密度測定10、機械加工11、SiC-CVI12、検査13の各工程の一部として用いられる。なお、治具分離6、SiC-CVI7、その他を省略することもできる。
- [0049] 繊維製造工程1と織り工程2では、炭化珪素繊維21及び炭素繊維22を所定の割合で所定形状に成形することによって繊維織物2を形成する。具体的には、例えば、炭化珪素繊維21が300本束ねられた繊維束と、炭素繊維22が700本束ねられた繊維束とを合わせて合糸した後、繊維織物2を形成しても良いし、炭化珪素繊維21が300本、炭素繊維22が700本の割合で繊維同士を分散・混合させて合糸した後、繊維織物2を形成しても良い。織り工程2で成形する形状は、例えば、セラミックス基複合材料1が適用されるロケットエンジンの噴射ノズル等に適した立体形状であるのがよい。上述のように合糸されたものを分糸し、所定の太さとする工程をさらに行っても良い。
- [0050] デサイズ工程3では、繊維織物2上に被覆された余分なポリマーを除去する。機械加工工程11は、CVI (Chemical Vapor Infiltration) 処理とPIP (Polymer Infiltration and Pyrolysis) 処理とを組み合わせたハイブリッド処理で完成したセラミックス基複合材料1に対して機械加工や表面研削を施して、所望の部品を製造する工程である。この工程では、例えばダイヤモンド砥石を用いて所定の形状に加工する。

- [0051] 本実施形態の主要な工程は、上述したハイブリッド処理、すなわち、成形した繊維織物2の表面に減圧雰囲気で炭化珪素マトリックス相を形成するCVI処理と、形成されたマトリックス相の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸し焼成するPIP処理とからなる。
- [0052] CVI処理は、C-CVI工程4と3回のSiC-CVI工程5, 7及び12とからなる。C-CVI工程4は、成形された繊維織物2にカーボン(好ましくはグラファイトカーボン)またはBN等をコーティングする工程である。コーティングの厚さは、0.1〜1.0  $\mu\text{m}$ 程度であるのがよい。このC-CVI工程4においては、炭化珪素繊維21にのみカーボンまたはBN等のコーティングを行っても良い。このコーティング相は、特開昭63-12671号公報に開示されるように、マトリックス相3と炭化珪素繊維21とを分離し炭化珪素繊維21の靱性を強化する役割を果たす。
- [0053] SiC-CVI工程5, 7, 12は、いわゆるCVI法(気相含浸法)で処理する工程であり、炉内に専用治具で固定された繊維織物2を加熱し、減圧雰囲気にて例えばメチルトリクロシランを流入させて上述のCVIマトリックスを合成させる。2回のうち、最初の工程5及び7は、必要に応じて繰り返し、CVI処理で合成されるマトリックスの体積比を約5%以上かつ約80%以下にする。最後の工程12は、PIP処理で形成されたPIPマトリックスの表面に緻密なマトリックスを形成する工程である。工程12は不可欠ではなく、場合により省略してもよい。
- [0054] PIP処理9は、いわゆるPIP法(液相含浸法)で処理する工程であり、CVI処理で形成したマトリックス相の隙間に有機珪素ポリマーを基材として含浸する含浸工程とその後の焼成工程とからなる。含浸工程と焼成工程は、必要に応じて繰り返して行う。含浸工程に使用する有機珪素ポリマーは、ポリカルボシラン溶液、ポリビニルシラン、ポリメタロカルボシラン等、あるいはこれらと炭化珪素粉末との混合物であるのがよい。これらの有機珪素ポリマーを用いて含浸し焼成するPIP処理により、PIPマトリックスを短時間に形成することができる。
- [0055] また、このPIP処理における含浸は、浸漬、減圧含浸、加圧含浸のいずれか、あるいはこれらの組み合わせによるのがよい。浸漬では、大量の有機珪素ポリマーを短時間に含浸させることができる。また減圧含浸では微細な隙間に有機珪素ポリマーを

含浸させることができる。さらに加圧含浸では、使用時の圧力方向に加圧して含浸することにより、気密性を高めることができる。

[0056] このような、CVI処理及びPIP処理等を経て、繊維織物2にマトリックス相3が付着形成され、本実施形態に係るセラミックス基複合材料1が製造される。

[0057] 密度測定工程8, 10においては、各々の直前の工程によって形成されたマトリックス相3の密度が所望の密度となっているかを計測するための工程であり、検査工程13は、完成したセラミックス基複合材料1が所望の性能を有しているかを検査する工程である。

[0058] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る複合材料及びその製造方法の好適な実施形態について説明したが、本発明は前記実施形態に限定されないことは言うまでもない。上述した実施形態において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

[0059] 例えば、前記実施形態においては、主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性として、強度に着目した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、主要構成繊維が高温雰囲気に晒された場合における特性として、熱伝導率あるいはヤング率に着目しても良い。この場合は、各特性を補うような補助繊維が選択されることとなるが、いずれの特性に着目した場合であっても、マトリックス相の破壊を防止することが可能となる。

[0060] 前記実施形態においては、セラミックス基複合材料1に対する補助繊維の密度分布が一定であるものとして説明した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、セラミックス基複合材料1に対する補助繊維の密度分布に偏りを持たせても良い。

例えば、セラミックス基複合材料をロケットエンジンの噴射ノズル等に用いる場合には、噴射ノズルの壁面形状に合わせ、セラミックス基複合材料が形状設定される。この場合には、セラミックス基複合材料の内壁面側（噴射ノズルの中心側）がより高温雰囲気に晒され、セラミックス基複合材料の外壁面側が内壁面側より低温雰囲気に晒されることとなる。したがって、補助繊維の繊維織物に対する密度分布を、外壁面

側から内壁面側に向けて徐々に高くなるように、すなわち板厚方向に徐々に変化させることが好ましい。

- [0061] 前記実施形態において、炭化珪素からなるマトリックス相3をCVI法及びPIP法によって形成した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、マトリックス相をスラリー法や反応焼結法によって形成しても良い。スラリー法とは、粉末を溶媒にいれることによってスラリーを生成し、そのスラリーを焼結させることによって、マトリックス相を形成する方法であり、反応焼結法とは、複数種の粉末もしくは粉末と熔融金属とを高温で反応させることによってマトリックス相を形成する方法である。

#### 産業上の利用可能性

- [0062] 複合材料の高温雰囲気における特性を補い、かつマトリックス相の破壊を防止することができる。

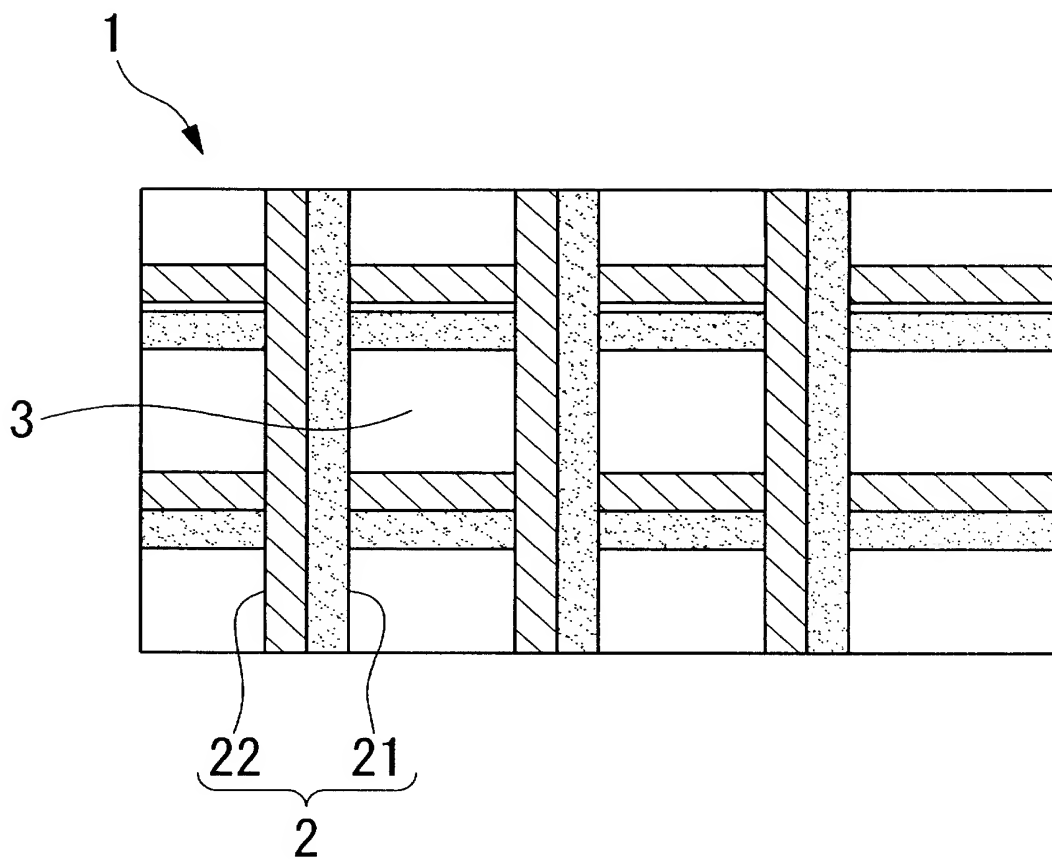


### 請求の範囲

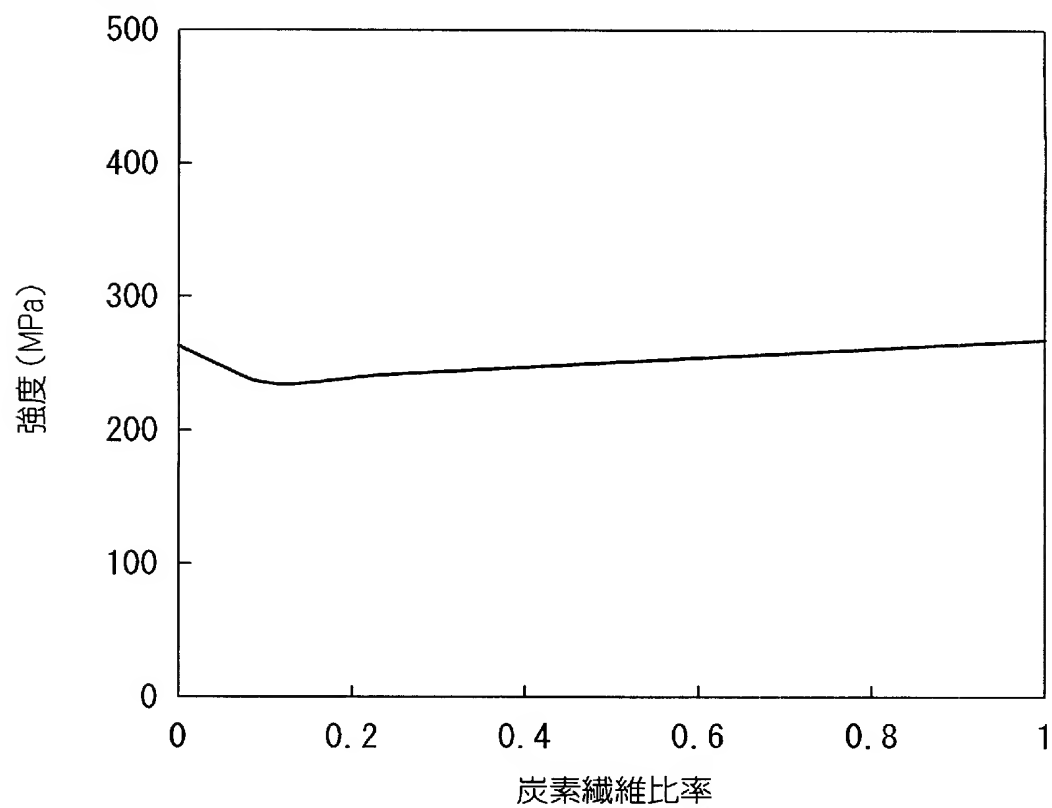
- [1] 所定の繊維からなる繊維織物と、前記繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料であって、  
前記繊維織物は、主要構成繊維と、前記主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補う補助繊維とを含むことを特徴とする複合材料。
- [2] 前記補助繊維は、前記繊維織物と前記マトリックス相との熱伸び差に起因して前記マトリックス相にかかる残留応力が前記マトリックス相の被破壊応力以下となるような割合で前記繊維織物に含まれる請求項1記載の複合材料。
- [3] 前記補助繊維は、前記繊維織物と前記マトリックス相との熱伸び差に起因して前記マトリックス相にかかる使用時の応力が前記マトリックス相の被破壊応力以下になるような割合で前記繊維織物に含まれる請求項1記載の複合材料。
- [4] 前記主要構成繊維は、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されている請求項1に記載の複合材料。
- [5] 前記補助繊維は、前記主要構成繊維と異なる組成を有し、炭化珪素、炭素、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されている請求項1に記載の複合材料。
- [6] 前記繊維織物が組成の異なる前記補助繊維を複数種類含む請求項1に記載の複合材料。
- [7] 前記マトリックス相は、炭化珪素、炭素、炭化ジルコニウム、窒化珪素、酸化珪素、酸化アルミ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、YAG及び耐熱金属のいずれかによって形成されている請求項1に記載の複合材料。
- [8] 組成の異なる前記マトリックス相を複数種類備える請求項1に記載の複合材料。
- [9] 前記主要構成繊維が炭化珪素によって形成され、前記補助繊維が炭素によって形成され、前記マトリックス相が炭化珪素によって形成されている場合に、前記補助繊維の前記主要構成繊維に対する混合割合は、90%未満である請求項1に記載の複合材料。
- [10] 前記補助繊維が前記繊維織物に対して所定の密度分布で含まれている請求項1に記載の複合材料。

- [11] 前記補助繊維の前記繊維織物に対する密度分布が板厚方向に徐々に変化される請求項10記載の複合材料。
- [12] 所定の繊維からなる繊維織物と、前記繊維織物に対して付着形成されるマトリックス相とを備える複合材料の製造方法であって、  
主要構成繊維と、前記主要構成繊維が高温雰囲気中に晒された場合における特性を補う補助繊維とを含む繊維織物を形成する工程と、  
前記繊維織物に対して前記マトリックス相を付着形成する工程と  
を有することを特徴とする複合材料の製造方法。
- [13] 前記マトリックス相の少なくとも一部は、CVI法によって形成される請求項12記載の複合材料の製造方法。
- [14] 前記マトリックス相の少なくとも一部は、PIP法によって形成される請求項12記載の複合材料の製造方法。
- [15] 前記マトリックス相の少なくとも一部は、スラリー法によって形成される請求項12記載の複合材料の製造方法。
- [16] 前記マトリックス相の少なくとも一部は、反応焼結法によって形成される請求項12記載の複合材料の製造方法。
- [17] 前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを合わせて合糸した後、前記繊維織物を形成する請求項12に記載の複合材料の製造方法。
- [18] 前記主要構成繊維と前記補助繊維とを繊維同士で分散・混合させて合糸した後、前記繊維織物を形成する請求項12に記載の複合材料の製造方法。
- [19] 前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の割合になるように配置し、前記繊維織物を形成する請求項12に記載の複合材料の製造方法。
- [20] 前記主要構成繊維の束と前記補助繊維の束とを所定の太さになるように分糸し、前記繊維織物を形成する請求項12に記載の複合材料の製造方法。

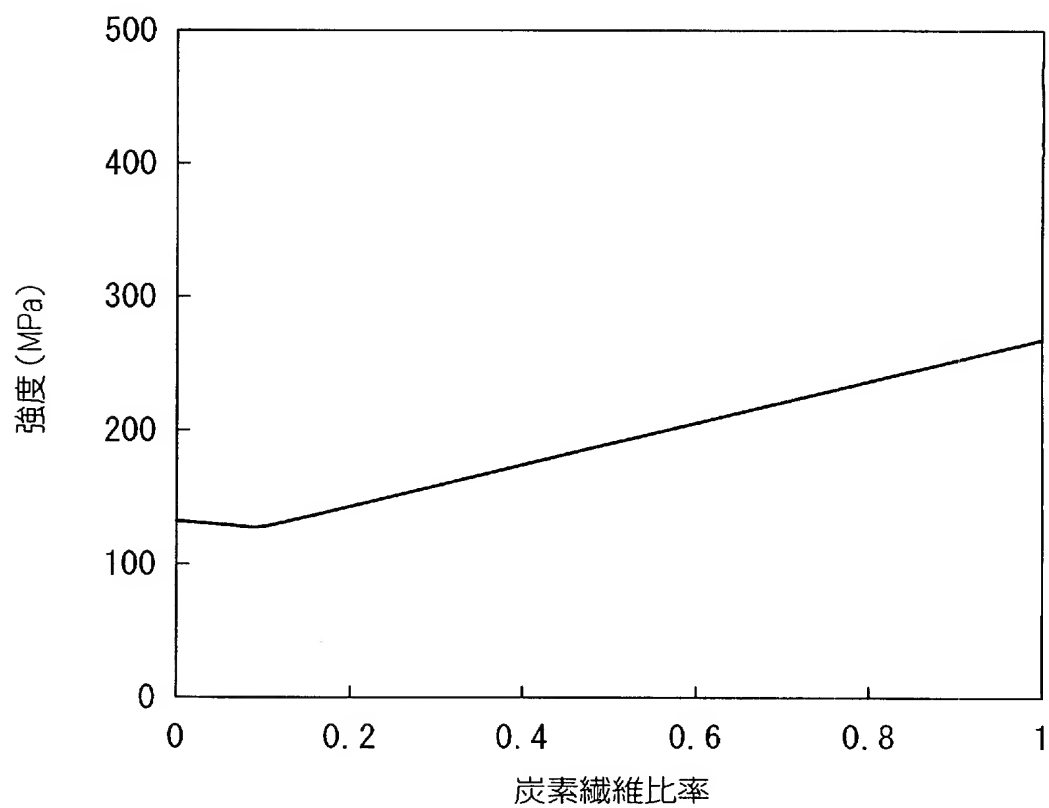
[図1]



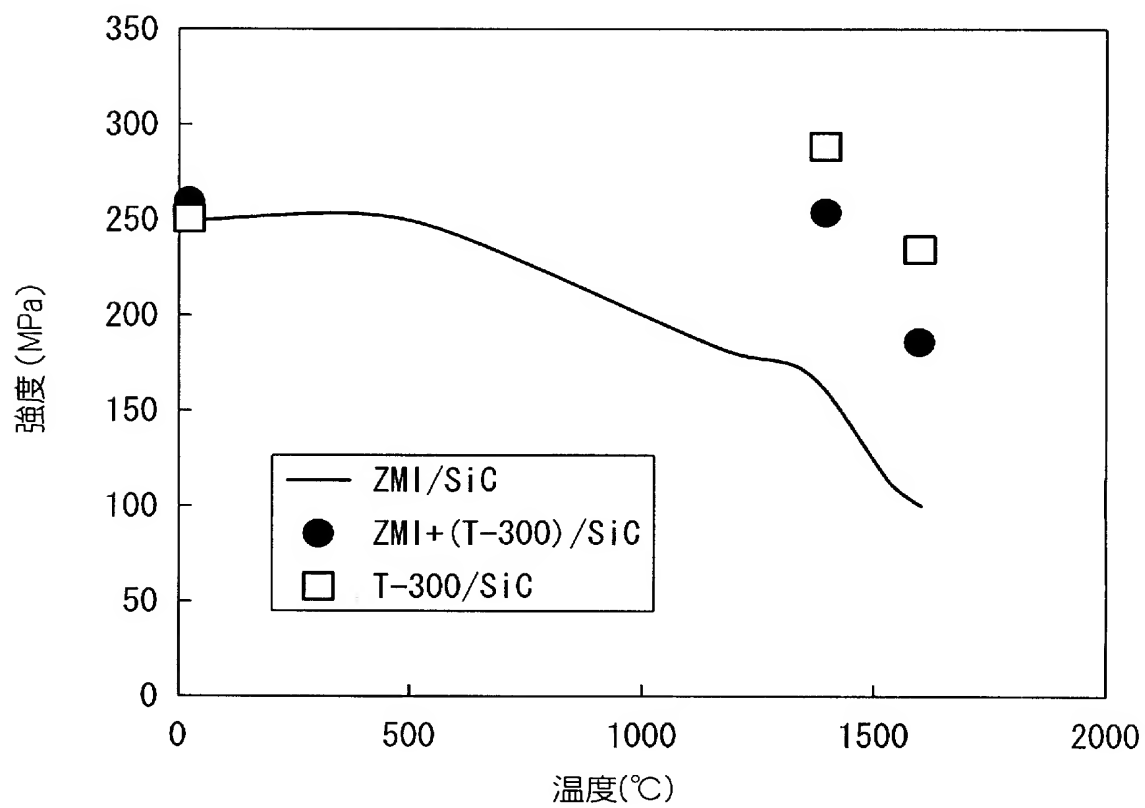
[図2]



[図3]



[図4]

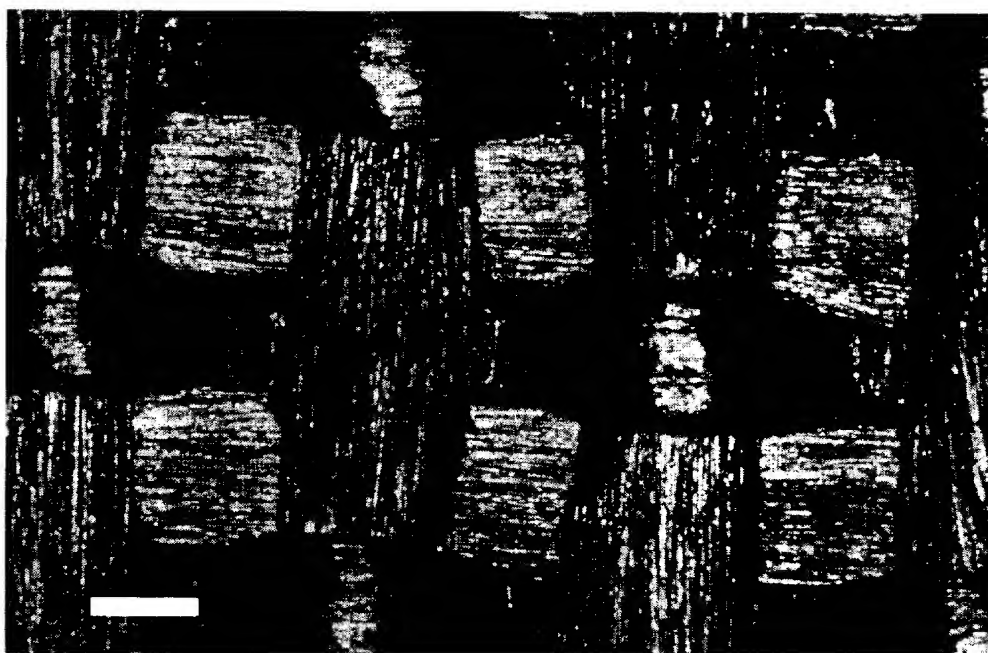


[図5A]



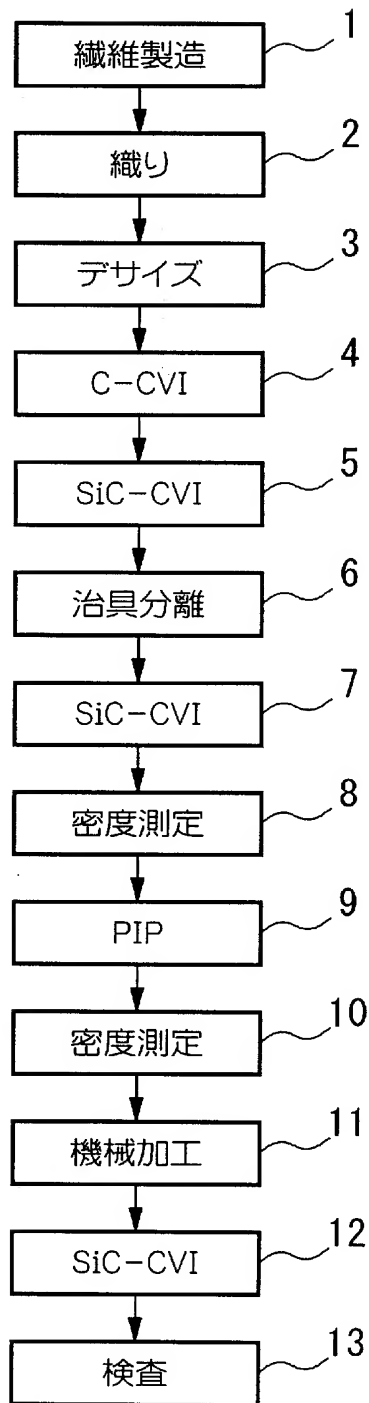
「T-300/SiC」

[図5B]



「ZMI+(T-300)/SiC」

[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/80, C22C49/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-194856 A (Toshiba Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-20 12-15
Y	JP 2003-20287 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Mode for carrying out the invention; Figs. 1 to 2 & US 2001-8067 A1 & EP 1277716 A1	12-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 March, 2005 (29.03.05)

Date of mailing of the international search report  
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C04B 35/80

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C04B 35/80 C22C 49/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-194856 A (株式会社東芝) 1998. 07. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-20 12-15
Y	JP 2003-20287 A (石川島播磨重工業株式会社) 2003. 01. 24, 発明の実施の形態, 図1-2 &US 2001-8067 A1 &EP 1277716 A1	12-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 2005

国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 3463